

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-256427

⑤Int.Cl. ⁴	識別記号	府内整理番号	⑬公開 昭和63年(1988)10月24日
B 29 D 11/00		6660-4F	
// B 29 B 9/10		6804-4F	
C 08 J 3/12	CFJ	Z-8115-4F	
B 29 K 71/00			審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 光学素子の製法

⑮特願 昭62-91144

⑯出願 昭62(1987)4月14日

⑰発明者 森 谷 雅彦 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
 ⑰発明者 庭 野 正廣 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
 ⑰発明者 真 锅 健二 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内
 ⑱出願人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地
 ⑲代理人 弁理士 諸石 光源 外1名

明細書

1. 発明の名称

光学素子の製法

2. 特許請求の範囲

芳香族ビニル単量体を主体とする重合体部分とポリフェニレンエーテル部分とから成る樹脂組成物を有機溶媒に溶解せしめ、得られた溶液を還過して異物微粒子を除き、該溶液をベント付スクリュー押出造粒機に通して有機溶媒を除去し、得られた樹脂組成物を溶融成形する光学素子の製法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は光学素子の製法に関する。

例えば、光学的に情報の記録、再生を行う光学式ディスク基板、光カード、レンズ、プリズム等の光学素子の製法に関する。

(従来の技術)

芳香族ビニル単量体由來の重合体とポリフェニレンエーテルとから成る光学素子については、

U.S.P4,373,065に示されている。

具体的にポリスチレンとポリフェニレンエーテルの混合組成物から成る光学式ディスク基板が提案されている。

また特開昭61-221225号公報には、ポリカーポネート樹脂と水の混合物をガス抜きしながら混練押出する成形用ポリカーポネート樹脂の製造方法が開示されている。

(本発明が解決しようとする問題点)

光学素子は、寸法安定性の良いこと、複屈折が小さいことが要求されるが、なかでも光学式ディスク基板は、この要求が厳しく、その上記録、再生時のC/N比が充分高く、ピットエラーレートの小さいことが要求される。

さらに、レンズ、プリズム等の他の光学素子においても、従来メタクリル樹脂等の樹脂材料が用いられているが、さらに複屈折の低い、耐熱性、機械的強度、寸法安定性の優れていると共に、異物微粒子の少ない樹脂材料由來のものが求められている。

さらに近年、消去・再書き込み可能な光磁気方式のディスクのディスク基板をプラスチックで製造する試みが進められている。

光磁気方式のディスクにおいては、記録されている情報を読みこむ際、偏光されたレーザー光をレンズで記録媒体上に焦点を結び、反射してもどってくるカーブ効果によるレーザー光のわずかな偏光の旋回を検知して情報を読み込むため、斜め方向から入射した光に対しても複屈折をおこしにくい光学式ディスク基板を用いる必要がある。

また、書き込みの際には媒体をレーザー光で加熱するため、光学式ディスク基板としては高い耐熱性が要求されている。

これらの要求に対して、芳香族ビニル単量体を主体とする重合体部分と、ポリフェニレンエーテル部分とから成る光学式ディスク基板は、複屈折をおこしにくく、耐熱性も高く、かつ吸湿性も低いことから寸法安定性良好で、耐環境性も優れているが、C/N比が充分高く、かつ

信頼性の高い光学式ディスク基板はまだ見い出されていない。

本発明はかかる事情に踏み、射出成形、圧縮成形等によっても複屈折が低く、しかも、斜め方向からの入射光に対しても複屈折が低く、かつ耐熱性が高く、機械的強度のバランスが良く、寸法安定性の優れていると共に、マクロな組成分布及びミクロな組成分布がなく、完全に均一であり、かつ異物微粒子の少ない、高性能、高信頼性の光学素子を提供することにある。

〈問題点を解決するための手段〉

本発明は芳香族ビニル単量体を主体とする重合体部分とポリフェニレンエーテル部分から成る樹脂組成物を有機溶媒に溶解せしめ、得られた溶液を通過して異物微粒子を除き、該溶液をペント付スクリュー押出造粒機を通して有機溶媒を除去し、得られた樹脂組成物を溶融成形する光学素子の製法に関する。

本発明の樹脂組成物は、芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体とポリフェニレンエー

テルとの混合物、芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体とポリフェニレンエーテル成分とからなるブロック共重合体もしくはグラフト共重合体、またはこれらの混合物である。

本発明で用いる芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体とは、芳香族ビニル単量体単独重合体、及び芳香族ビニル単量体単位を50重量%以上含有する共重合体であって、芳香族ビニル単量体としては、例えばステレン、 α -メチルステレン、 m -メチルステレン、 p -メチルステレン、 α -クロルステレン、 m -クロルステレン、 p -クロルステレン、 m -ブロモステレン、 p -ブロモステレン等が挙げられ、特にステレンが好適に用いられる。

また芳香族ビニル単量体と共重合する単量体の例としては、不飽和ニトリル類例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル；メタクリル酸アルキルエステル類、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸 n -アロビル、メタクリル酸 $1,10$ -アロビル、メタクリル酸 n -ブチル、

メタクリル酸シクロヘキシル；アクリル酸アルキル類、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル等が挙げられ、更にメタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、 N -メチルマレイミド、 N -フェニルマレイミド等が挙げられる。

これら共重合する単量体は各自単独もしくは混合して使用することができるが、芳香族ビニル単量体との共重合体及びこれとポリフェニレンエーテルとからなる樹脂材料の透明性を阻害しない範囲で組合せ、及び使用割合を調節すればよい。

芳香族ビニル単量体は単量体混合物中50重量%以上であることが好ましく、50重量%以下では得られる樹脂の吸湿性が大きくなることから好ましい。

また芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体の溶融流动性は230℃、3.8g荷重でのメルトフローレート(MFR)が0.5~2.00

であることが、好ましく更に2~100が好ましい。

200を超えると機械的強度が低下することから好ましくなく、また0.5よりも小さいと複屈折を低減するのが困難になることから好ましくない。

芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体の製造法としては、ラジカル開始剤を用いた塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合のいずれでもよいが、生産性及び不純物の混入の少ない重合体を得る目的からは塊状重合または懸濁重合が好ましい。

ラジカル開始剤としてはラウロイルバーオキシド、ベンゾイルバーオキシド、ジ-tert-ブチルバーオキシド、ジクミルバーオキシド等の過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物をあげることができる。

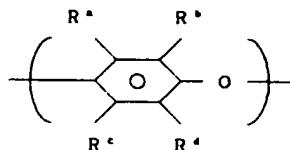
また分子量を制御するため、必要であれば、

連鎖移動剤としてtert-ブチル、n-ブチル、n-オクチル、n-ドデシル及びtert-ドデシルメルカプタン等を添加すれば良い。

重合温度は一般に50~150℃の範囲で行われる。

本発明で用いるポリフェニレンエーテルは、

一般式



(但し、R^a、R^b、R^c、R^dは水素、ハロゲンまたは炭化水素基を示す。)

で表わされる繰返し単位を有する重合体である。

該ポリフェニレンエーテルはフェノール類単量体を酸化カップリングにより重合した重合体であって、重合方法としては特公昭36-18692号公報、特公昭47-36518号公報、特公昭48-17396号公報、特公昭49-16120号公報、特開昭57-44625号公報、特開昭57-147517号公報、特開昭58

-19329号公報、特開昭58-19330号公報、特開昭58-122919号公報に記載のごとく、銅系またはマンガン系の触媒を用いた公知の方法により容易に製造されるものである。

このポリフェニレンエーテルの具体例は、ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-プロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2, 6-ジプロピル-1, 4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ブロム-1, 4-フェニレン)エーテル等が挙げられ、特にポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテルが好ましい。

このポリフェニレンエーテルは、エンジニアリングプラスチックとして一般に用いられているものも使用可能であるが、より低分子量のものが適している。

芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体部分とポリフェニレンエーテル部分とからなる

ブロック共重合体あるいはグラフト共重合体は、一方の重合体の存在下に他方の単量体を重合して得られる。

具体的には、特公昭42-22069号公報、同47-1210号公報、同47-47862号公報、同52-38596号公報等に記載された方法等により、ポリフェニレンエーテルの存在下、芳香族ビニル単量体を主体とする単量体を重合する、または芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体の存在下に、フェノール類単量体を酸化カップリング重合してグラフト重合体あるいはブロック共重合体を製造することができる。

芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体部分とポリフェニレンエーテル部分との割合は前者が30~70重量%、好ましくは40~55重量%であり、後者が30~70重量%、好ましくは45~60重量%である。

ポリフェニレンエーテル部分が40重量%未満または70重量%を超えると光学素子の複屈折が充分低くならない。

その上40重量%未満では耐熱性も十分でなくなる。

樹脂組成物は具体的には、上記の範囲内で成形の方法により、適宜選択する。

本発明の有機溶媒としてはベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルムが挙げられるが、好ましくはベンゼン、トルエン、キシレンであり、更に好ましくはトルエン、キシレンである。

本発明でいう溶解とは樹脂組成物が完全に有機溶媒に分子オーダーで分散した状態であり均一な溶液になることをいう。

溶解は、使用される有機溶媒の溶解時の圧力における沸点以下にて行なわれるが、好ましくは大気圧下にて、使用される有機溶媒の大気圧下での沸点より低い温度で行なわれる。

また上記、有機溶媒100重量部に対して溶解させる芳香族ビニル単量体を主体とする重合体部分とポリフェニレンエーテル部分とから成る樹脂組成物は1重量部以上100重量部以下であり、好ましくは3重量部以上75重量部以

下であり、更に好ましくは5重量部以上50重量部以下であるが、溶解させる樹脂組成物の量は、選ばれる有機溶媒、溶解時の温度、圧力により均一な溶液となるよう上記の範囲で選ばれる。

この溶液混合された該溶液から1μm以上の異物微粒子を除去するために、該溶液をあらかじめ濃過する。

濃過に際して用いられる濾材は1μm以上の異物微粒子を除去できることが必要で、このような濾材の例としては、墨紙、パルプ、焼結金属、金属織維の焼結体、セラミック濾材等を挙げることができる。

異物微粒子を除去するための濃過装置としては、加圧濃過器、加圧葉状濃過器、真空濃過器等のバッチ式あるいは連続式の濃過器が挙げられるが、好ましくは連続式の濃過器が用いられる。

また濃過時の温度は該溶液の粘度が1ボイズ以下、好ましくは100センチボイズ以下、更

に好ましくは50センチボイズ以下となるよう選ばれる。

異物が除去された濃過後の溶液をそのままスクリュー押出造粒機に供給してもよいが、フランジ蒸発等の濃縮操作を加えて濃縮し、該溶液有機溶媒100重量部に対し樹脂組成物が5重量部以上、好ましくは10重量部以上、更に好ましくは20重量部以上としてスクリュー押出造粒機に供給する。

またスクリュー押出造粒機には溶媒を除去するため少なくとも1ヶ所以上のベント口を有しているものでありベント口を500mmHg以下、好ましくは400mmHg以下、更に好ましくは200mmHg以下まで減圧にする。

操作温度は、樹脂組成物が溶融し、スクリューでの送り出しがスムーズに行える温度とし、必要以上には高くしない方がよい。

滞留時間は、ベント口の圧力、操作温度と共に、造粒後の最終樹脂組成物中の残存溶媒量を決める主要条件である。

該残存溶媒量は、樹脂組成物100重量部に対し0.5重量部以下、好ましくは0.3重量部以下、更に好ましくは0.1重量部以下である。

これらの残存量となる様、操作条件を数回の試行によって定める。

なお、スクリュー押出造粒機に供給する溶液に合成樹脂用安定剤、例えば立体障害フェノール化合物、有機アリン酸系、有機リン酸系化合物を混在させてもよい。

本発明でいう溶融成形とは、樹脂をガラス転移温度以上にし流動させた状態で成形することである。

例えば射出成形、押出成形、圧縮成形等を挙げることができる。

成形温度は、樹脂のガラス転移温度以上350℃程度までである。

また、このように異物を排除するためのプロセスとして濃過後の工程は無塵環境下で行なうことが好ましい。

(実施例)

実施例中の部または%はいずれも重量基準である。

実施例に示す物性測定及び処理操作は以下の方法により行った。

複屈折：偏光顕微鏡を利用して546nmにてセナルモンコンペンセーター法にマリクーデーションを測定した。

光線透過率：自記分光光度計日立製作所製330型にて800nmでの試料厚み1.2mmの透過率を測定した。

吸水率：ASTM D-570に基づいて60℃蒸留水中での平衡吸水率を測定した。

耐熱性：継膨張係数法によるガラス転移温度で示した。

重合体の極限粘度：ウベローデ粘度計を用い、クロロホルム溶媒で25℃にて測定、算出した。

C/N比：ヒューレットパッカード社製のスペクトラムアナライザ-835A型を用いて非差動光学系、スキヤニングフィルターのバンド巾30kHzの条件で測定した値である。

ピットエラーレート：

記録条件

回転数 1800 rpm

記録周波数 3 MHz

デューティー 50%

記録パワー 6 mW

記録磁界 3500e

上記記録条件にて約300トラック分(10秒間)記録を行ない、これを再生パワー1mWで再生した場合の信号の欠落部分の時間の割合をピットエラーレートとし、以上の測定をディスクの半径40, 45, 50, 55mmの位置で行ない、その平均を求めディスクのピットエラーレートとした。

異物微粒子数：リオン株式会社製自動液中微粒子計測器KL-01型により1μm以上の粒子の個数を測定し試料1gあたりの異物数とした。

混練、脱揮、ペレット化はペントロ2つの二軸スクリュー押出機(日本製鋼株式会社製TB

X30-30BW-2V型)により行った。

射出成形機は、住友重機械工業株式会社製ネオマット150/75(75トン)型、金型は成形体直径130mm、厚さ1.2mmディスク用金型を使用した。

光磁気ディスクの製造方法：射出成形で得られた基板上に 5×10^{-3} Torrの減圧下、アルゴンと窒素の混合ガス雰囲気中でシリコンの反応性スパッタリングを行ない、屈折率2.0、膜厚850Åの窒化ケイ素膜を得た。

更に常法に従い、TbFeCoの磁性層をこの上にスパッタリング法で900Å付け、更に上述の窒化ケイ素を850Å付け基板/窒化ケイ素/TbFeCo/窒化ケイ素の構造を有する光磁気ディスクを作成した。

実施例1

特公昭47-36518号公報、実施例2、No.9に記載の方法に従い、塩化マンガン、エタノールアミンを触媒として2,6-キシレノールを重合して極限粘度が0.40(クロロホルム中、25

℃)のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルを調整した。

このポリフェニレンエーテル50部、ポリスチレンとしてエスブライト4-62A(住友化学工業製)50部からなる樹脂組成物10gをトルエン100mlに80℃で均一に溶解させた。得られた溶液を80℃に保持したまま、直径145mm、ポアサイズ2μmのメンブランフィルターで0.5kg/cm²の圧力で濾過した後、更に直径145mm、ポアサイズ0.45μmのメンブランフィルターで0.5kg/cm²の圧力で濾過した。

上述のようにして、異物微粒子を除去し得られた溶液をシリンダー温度260℃に設定した二軸押出機に供給し、ペントロを100mmHgにまで減圧し、溶媒を留去しながらペレット化を行なった。

なお濾過後の工程は全て無塵環境下で行なった。

該ペレットをシリンダー温度300℃金型温度110℃にて射出成形し、直径130mm、厚

み1.2 mmの光学式ディスク基板を得た。

このディスク基板について光線透過率は8.6%であり、円板の中心から3.5 mmの位置での複屈折は+1 nm、吸水率は0.1%、ガラス転移温度は145℃、異物微粒子数は2330個/gであった。

光磁気ディスクのC/N比は4.5dBであった。

またピットエラーレートは 7.7×10^{-5} であった。

比較例1

実施例1において黒過を省いた以外は同様に行った。

得られたディスク基板について光線透過率は8.6%であり、円板の中心から3.5 mmの位置での複屈折は+1 nm、吸水率は0.1%、ガラス転移温度は145℃、異物粒子数は325, 360個/gであった。

光磁気ディスクのC/N比は4.2dBであった。

またピットエラーレートは 4.1×10^{-4} であった。

比較例2

実施例1で使用したポリフェニレンエーテル50部及びポリスチレンとしてエスブライト4-62 A 50部を混合配合し、二軸スクリュー押出機にて混練ペレット化したペレットを用い、ディスク基板を得た。

得られたディスク基板の光線透過率は8.6%であり、円板の中心から3.5 mmの位置での複屈折は+1 nm、吸水率は0.1%、ガラス転移温度は145℃、異物微粒子数は343, 480個/gであった。

光磁気ディスクのC/N比は4.0dBであった。

ピットエラーレートは 3.2×10^{-4} であった。

(発明の効果)

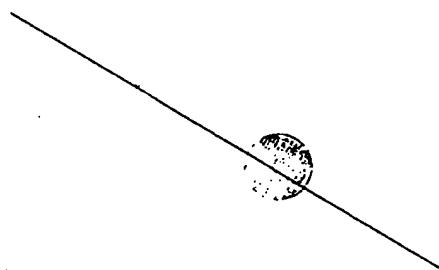
本発明によれば、異物微粒子が極めて少なく且つ均一な組成となることから、高性能、高信頼性の光学素子とすることができます。

特に、芳香族ビニル単量体単位を主体とする重合体部分とポリフェニレンエーテル部分とから成る光学素子の1 μm以上の異物微粒子数が

極めて少なく、更に溶液でブレンドし均一混合するので優れた組成均一性、光学的等方性と高い耐熱性等の良好な物性を有する高性能、高信頼性の光学素子とすることができます。

本発明の光学素子は、光学式ディスクの基板、光カード、レンズ、アリズム等であり、なかでも特定された波長をもつ光を使用する場合に適している。

更に前述のごとく、光ディスク基板とした場合、複屈折が小さいこと、高い耐熱性、良好な機械的性質を有し、且つ十分高い記録、再生時のC/N比を有し、ピットエラーレートの十分小さい光ディスクを製造することができる。



DERWENT-ACC-NO: 1988-342863

DERWENT-WEEK: 198848

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical element mfr. - using resin compsn. of
aromatic
vinyl! polymer and polyphenylene ether

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO CHEM IND KK[SUMO]

PRIORITY-DATA: 1987JP-0091144 (April 14, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP <u>63256427</u> A	October 24, 1988	N/A
006 N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 63256427A	N/A	1987JP-0091144
April 14, 1987		

INT-CL (IPC): B29B009/10, B29D011/00 , B29K071/00 , C08J003/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63256427A

BASIC-ABSTRACT:

Prodn. involves dissolving a resin compsn. which comprises a polymeric part made from aromatic vinyl monomer and a poly(phenylene ether) part, into an organic solvent, filtering the soln. to remove fine particulate foreign matter, supplying the soln. to a vent type screw extrusion granulation to remove the organic solvent, and melt-moulding the resin compsn.

Pref. aromatic vinyl monomer is styrene, alpha-methylstyrene, etc. The

polyphenylene ether is poly (2,6-dimethyl -1,4-phenylene) ether, poly (2-methyl-6-ethyl 1,4-phenylene) ether, etc. The organic solvent is benzene, toluene, etc.

USE/ADVANTAGE - For optical disk substrates for recording or reproducing optical information, optical cards, lenses, prisms, etc. The filtration reduces content of particulate foreign matter. The dissolution of the resin compsn. into the organic solvent is effective in high compsn. uniformity, optical isotropy and heat resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: OPTICAL ELEMENT MANUFACTURE RESIN COMPOSITION AROMATIC POLYVINYL
POLYMER POLYPHENYLENE ETHER

DERWENT-CLASS: A14 A89 G06

CPI-CODES: A04-C01; A05-H07; A07-A04E; A11-A03; A11-C01; A12-L02A;
A12-L03;
G06-D07;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0673S; 0708S

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0002 0003 0016 3003 0218 0229 0297 0298 0304 0305 0318
0319 1279
1359 1361 2318 2327 2393 2394 2459 2510 2545 2587 2600 2676 2841 3310
2851
Multipunch Codes: 014 03- 034 036 037 040 055 056 058 13- 147 151 213
214 216
219 316 331 368 402 414 415 417 437 456 476 516 528 541 57& 634 649
688

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1988-151765